



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101619543 B

(45) 授权公告日 2011.05.11

(21) 申请号 200910060109.3

审查员 高德洪

(22) 申请日 2009.07.27

(73) 专利权人 成都德美精英化工有限公司

地址 611430 四川省成都市新津县邓双镇化工工业园

(72) 发明人 刘钢 孙萍 刘武强

(51) Int. Cl.

D06P 1/52 (2006.01)

C08F 220/06 (2006.01)

C08F 220/36 (2006.01)

C08F 2/32 (2006.01)

C07C 219/08 (2006.01)

C07C 213/06 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1999875 A, 2007.07.18, 权利要求书.

权利要求书 2 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

丙烯酸酯合成增稠剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种丙烯酸酯合成增稠剂的制备方法,所述丙烯酸酯合成增稠剂是由丙烯酸、丙烯酰胺、25%氨水、功能单体、EDTA、去离子水、无味煤油、3#白油、邻苯二甲酸二丙烯酯、过硫酸铵、斯盘80和异构十六醇聚氧乙烯醚组成,其中功能单体由脂肪胺聚氧乙烯醚、甲基丙烯酸甲酯、氮氧自由基哌啶醇和甲醇钠制得。本发明采用酯交换法合成了一种特殊的弱阳离子型(甲基)丙烯酸酯类功能单体,并采用该功能单体与丙烯酸、丙烯酰胺等乙烯基类单体,采用反相乳液聚合合成了纺织印花增稠剂,该增稠剂具有高增稠能力,耐电解质能力强,抱水性好的特点。

1. 一种丙烯酸酯合成增稠剂,其特征在于:所述增稠剂中的各个组份及其质量份比如下所示:

丙烯酸	120-160 份;
丙烯酰胺	10-30 份;
25%氨水	150-300 份;
功能单体	10-30 份;
EDTA	2-8 份;
去离子水	150-300 份;
无味煤油	20-140 份;
3# 白油	20-140 份;
邻苯二甲酸二丙烯酸酯	0.2-1.2 份;
过硫酸铵	0.2-1.2 份;
斯盘 80	5-20 份;
异构十六醇聚氧乙烯醚	5-20 份;

其中,所述功能单体中的各个组份及其质量份比如下所示:

脂肪胺聚氧乙烯醚	400-800 份;
丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸甲酯	50-400 份;
氮氧自由基哌啶醇	0.5-5.0 份;
甲醇钠	0.5-5.0 份;

所述功能单体的制备方法为:将脂肪胺聚氧乙烯醚 400-800 份加入丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸甲酯中混合均匀,再加入氮氧自由基哌啶醇 0.5-5.0 份、甲醇钠 0.5-5.0 份,在 75℃ 反应四小时后制得功能单体。

2. 一种权利要求 1 所述的丙烯酸酯合成增稠剂的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括如下步骤:

A、按照配方比例及制备方法制得功能单体,冷却待用;

B、将用去离子水溶解的丙烯酰胺用真空抽入中和釜内,再将丙烯酸用真空抽入中和釜内,用泵将氨水打入滴加罐中,开夹套冷却水滴加氨水,控制滴加速度,使中和过程温度不超过 45℃;

C、氨水加完时,再加入 EDTA,再用氨水调 PH 至 6.5-7.5;

D、加入功能单体、无味煤油、3# 白油、邻苯二甲酸二丙烯酸酯、过硫酸铵、斯盘 80、异构十六醇聚氧乙烯醚的混合物,乳化 30 分钟,开氮气 5 分钟后加热升温,在 70-80℃ 下反应 2 小时;

E、减压蒸馏掉水分和无味煤油,冷却即得。

3. 根据权利要求 2 所述的丙烯酸酯合成增稠剂的制备方法,其特征在于,所述步骤 A 中的脂肪胺聚氧乙烯醚和甲基丙烯酸甲酯的质量比为 4 : 1 到 16 : 1。

4. 根据权利要求 3 所述的丙烯酸酯合成增稠剂的制备方法,其特征在于,在所述步骤 A 中的反应进行时还要加入由 1、1-二苯基-2-苦基肼,对苯二酚,四氯苯醌,甲基苯胺,2、4-二硝基甲苯,N-亚硝基二苯胺,硫化钠,硫,氯化亚铜,抗氧化剂 264, BHT,氮氧自由基哌啶醇中的一种或者两种物质组成的阻聚剂。

5. 根据权利要求 4 所述的丙烯酸酯合成增稠剂的制备方法,其特征在于,在所述步骤 A 中的反应进行时还要加入由氢氧化钾,氢氧化钠,甲醇钠,醋酸锌,对甲苯磺酸,钛酸酯,有机锡中的一种或者两种组成的催化剂。

丙烯酸酯合成增稠剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及化工技术领域,具体涉及一种丙烯酸酯合成增稠剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 在纺织印花时,由增稠剂、水、粘合剂和涂料组成的涂料印花色浆,或者由增稠剂、水、染料组成的染料印花色浆,在印花机刮刀的作用下,对其产生剪切力,使印花色浆的粘度在瞬间大幅度降低,通过网版后印制在织物上,当剪切力消失时,又恢复至原来的高粘度,使织物印花轮廓清晰。这种随剪切力大小的变化而发生的粘度变化,主要是靠增稠剂来实现的。

[0003] 增稠剂在印花工艺中,除了要求较高的增稠能力,耐电解质能力,以减少用量,降低成本,减少对印制物手感的影响外;还要求其增稠的体系具有较高的抱水性,抱水性是指增稠剂增稠后的浆料被印制到织物上后、不因织物的毛细管效应及表面电解质的作用等而向周围扩散、保持原有花纹轮廓清晰度的能力。

[0004] 目前国内的大部分增稠剂在增稠能力,耐电解质能力,抱水性等综合能力上,与国外的产品:如汽巴 PTF, ARCOPRINT PT-RV, 法国 FLOPRINT TA-160 有一定差距,而汽巴 PTF, ARCOPRINT PT-RV, 法国 FLOPRINT TA-160 这些产品在国内外的高端市场上占据了很大比例。

[0005] 《纺织科技进展》于 2004 年公开了一篇题为“环保型耐电解质涂料印花增稠剂的开发”的报道。该报道采用 α -羟基丙烯酸与脂肪醇聚氧乙烯醚类表面活性剂反应合成了一种水溶性分散稳定剂,将该分散稳定剂与丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酰胺、丙烯酸酯等单体在水和 200# 溶剂油的混合溶剂中通过反相乳液共聚合成了一种环保型、抗渗化、耐电解质的涂料印花增稠剂 SCZC-3。对影响增稠剂增稠性能、抗渗化性能、耐电解质性能的各种因素进行了探讨。然而,该涂料印花增稠剂在增稠能力方面不如国外同类产品。

[0006] 《印染》于 2006 年公开了一篇题为“增稠剂 PTE-1”的报道。该报道采用反相乳液聚合法合成据丙烯酸类涂料印花增稠剂。研究引发剂用量,交联剂用量、水相 PH 值、聚合温度和诱导时间等因素的影响,得出的最佳聚合条件。试验表明,增稠剂 PTE-1 性能优异,可降低成本 20%~30%。但该产品在耐电解质能力,抱水性方面与国外产品有一定差距。

[0007] 《化学与粘合》于 2001 年公开了一篇题为“增稠剂的辐射聚合制备及性能研究”的报道。该报道用 60Co 射线引发丙烯酸铵等单体反相乳液聚合制备涂料印花合成增稠剂,确定了对增稠剂增稠能力的影响,并将合成增稠剂 A 与 AlcoprintPTF 进行了性能试验对比,试验表明合成增稠剂 A 基本达到 PTF 水平。该涂料印花合成增稠剂基本达到 PTF 水平,但仍略有差距。

[0008] 丙烯酸酯涂料印花增稠剂合成工艺的研究 / 邓洪《染料与染色》于 2006 年公开了一篇题为“丙烯酸酯涂料印花增稠剂合成工艺的研究”的报道。该报道采用反相乳液聚合方法,以丙烯酸、甲基丙烯酸,十六醇为主要原料,合成出聚丙烯酸酯涂料印花增稠剂,并对合成工艺进行了研究,以及对产品性能进行了测试。其增稠能力与 PTF 相当,适用于平网、

圆网、台板印花,价格远低于 PTF。然而,该产品抱水性不如 PT-RV。

[0009] 从上述文献报道来看,国内的增稠剂与国外产品在综合性能上,还是有一定的差距。为此,本发明针对现有技术中的不足,提出了一种丙烯酸酯合成增稠剂的制备方法。

发明内容

[0010] 本发明为了弥补现有技术的不足,提供一种具有高增稠能力、强耐电解质能力和良好的抱水性特点的丙烯酸酯合成增稠剂的制备方法。

[0011] 为达到上述发明目的,本发明所采用的技术方案为:提供一种丙烯酸酯合成增稠剂,其特征在于:所述增稠剂中的各个组份及其质量份比如下所示:

[0012] 丙烯酸 120-160 份;

[0013] 丙烯酰胺 10-30 份;

[0014] 25%氨水 150-300 份;

[0015] 功能单体 10-30 份;

[0016] EDTA 2-8 份;

[0017] 去离子水 150-300 份;

[0018] 无味煤油 20-140 份;

[0019] 3# 白油 20-140 份;

[0020] 邻苯二甲酸二丙烯酸酯 0.2-1.2 份;

[0021] 过硫酸铵 0.2-1.2 份;

[0022] 斯盘 80 5-20 份;

[0023] 异构十六醇聚氧乙烯醚 5-20 份。

[0024] 上述功能单体中的各个组份及其质量份比如下所示:

[0025] 脂肪胺聚氧乙烯醚 400-800 份;

[0026] 丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸甲酯 50-400 份;

[0027] 氮氧自由基哌啶醇 0.5-5.0 份;

[0028] 甲醇钠 0.5-5.0 份。

[0029] 上述功能单体的制备方法为:将脂肪胺聚氧乙烯醚 400-800 份加入丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸甲酯中混合均匀,再加入氮氧自由基哌啶醇 0.5-5.0 份、甲醇钠 0.5-5.0 份,在 75°C 反应四小时后制得功能单体。

[0030] 一种上述丙烯酸酯合成增稠剂的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括如下步骤:

[0031] A、按照配方比例及制备方法制得功能单体,冷却待用;

[0032] B、将用去离子水溶解的丙烯酰胺用真空抽入中和釜内,再将丙烯酸用真空抽入中和釜内,用泵将氨水打入滴加罐中,开夹套冷却水滴加氨水,控制滴加速度,使中和过程温度不超过 45°C;

[0033] C、氨水加完时,再加入 EDTA,再用氨水调 PH 至 6.5-7.5;

[0034] D、加入功能单体、无味煤油、3# 白油、邻苯二甲酸二丙烯酸酯、过硫酸铵、斯盘 80、异构十六醇聚氧乙烯醚的混合物,乳化 30 分钟,开氮气 5 分钟后加热升温,在 70-80°C 下反应 2 小时;

[0035] E、减压蒸馏掉水分和无味煤油,冷却即得。

[0036] 上步骤 A 中的脂肪胺聚氧乙烯醚和甲基丙烯酸甲酯的质量比为 4 : 1 到 16 : 1。在上述步骤 A 中的反应进行时还要加入由 1、1-二苯基-2-苦基肼,对苯二酚,四氯苯醌,甲基苯胺,2、4-二硝基甲苯,N-亚硝基二苯胺,硫化钠,硫,氯化亚铜,抗氧化剂 264,BHT,氮氧自由基哌啶醇中的一种或者两种物质组成的阻聚剂。在上述步骤 A 中的反应进行时还要加入由氢氧化钾,氢氧化钠,甲醇钠,醋酸锌,对甲苯磺酸,钛酸酯,有机锡中的一种或者两种组成的催化剂。

[0037] 综上所述,本发明采用酯交换法合成了一种特殊的弱阳离子型(甲基)丙烯酸酯类功能单体,并采用该功能单体与丙烯酸、丙烯酰胺等乙烯基类单体,采用反相乳液聚合合成了纺织印花增稠剂,该增稠剂具有高增稠能力,耐电解质能力强,抱水性好的特点。

具体实施方式

[0038] 本发明采用酯交换法合成了一种特殊的弱阳离子型(甲基)丙烯酸酯类功能单体;该功能单体与丙烯酸,丙烯酰胺等乙烯基类单体,采用反相乳液聚合,合成了纺织印花增稠剂,该增稠剂具有高增稠能力,耐电解质能力强,抱水性好的特点。

[0039] 该功能单体的合成:

[0040] 配方如下:

[0041] 脂肪胺聚氧乙烯醚 400-800 份;

[0042] 甲基丙烯酸甲酯 50-400 份;

[0043] 氮氧自由基哌啶醇 0.5-5.0 份;

[0044] 甲醇钠 0.5-5.0 份。

[0045] 功能单体的制备方法:

[0046] 将脂肪胺聚氧乙烯醚 400-800 份加入甲基丙烯酸甲酯中,混合均匀,加入氮氧自由基哌啶醇 0.5-5.0 份,甲醇钠 0.5-5.0 份。在 75℃ 反应四小时后,冷却待用。

[0047] 该丙烯酸酯合成增稠剂的制备:

[0048] 配方如下:

[0049] 丙烯酸 120-160 份;

[0050] 丙烯酰胺 10-30 份;

[0051] 25%氨水 150-300 份;

[0052] 功能单体 10-30 份;

[0053] EDTA 2-8 份;

[0054] 去离子水 150-300 份;

[0055] 无味煤油 20-140 份;

[0056] 3# 白油 20-140 份;

[0057] 邻苯二甲酸二丙烯酸酯 0.2-1.2 份;

[0058] 过硫酸铵 0.2-1.2 份;

[0059] 斯盘 80 5-20 份;

[0060] 异构十六醇聚氧乙烯醚 5-20 份。

[0061] 丙烯酸酯合成增稠剂的制备方法:

[0062] 用去离子水溶解后的丙烯酰胺用真空抽入中和釜内,再将丙烯酸用真空抽入中和釜内,用泵将氨水打入滴加罐中;开夹套冷却水滴加氨水控制滴加速度,使中和过程温度不超过 45℃;加完氨水时,加入 EDTA,再用氨水调 PH 至 6.5-7.5;加入功能单体,无味煤油,3# 白油,邻苯二甲酸二丙烯酸酯,过硫酸铵,斯盘 80,异构十六醇聚氧乙烯醚的混合物,乳化 30 分钟,开氮气 5 分钟后加热升温,在 70-80℃ 下反应 2 小时;减压蒸馏掉水分和无味煤油,冷却即可。

[0063] 实施例 1:

[0064] 第一步,功能单体的合成:

[0065] 将脂肪胺聚氧乙烯醚 600 份加入 400 份甲基丙烯酸甲酯中,混合均匀,加入氮氧自由基哌啶醇 1.6 份,甲醇钠 1.6 份,在 75℃ 反应四小时后制得功能单体,冷却待用。

[0066] 第二步,丙烯酸酯合成增稠剂的制备:

[0067] 采用如下配方:

[0068] 丙烯酸,120 份;丙烯酰胺,15 份;25%氨水,150 份;功能单体,10 份;EDTA,4 份;去离子水,200 份;无味煤油,90 份;3# 白油,40 份;邻苯二甲酸二丙烯酸酯,0.2 份;过硫酸铵,0.3 份;斯盘 80,6 份;异构十六醇聚氧乙烯醚,6 份。

[0069] 采用如下制备方法:

[0070] 先将用去离子水溶解后的丙烯酰胺用真空抽入中和釜内,再将丙烯酸用真空抽入中和釜内,用泵将氨水打入滴加罐中;开夹套冷却水滴加氨水控制滴加速度,使中和过程温度不超过 45℃;加完氨水时,加入 EDTA,再用氨水调 PH 至 6.5-7.5;加入功能单体、无味煤油、邻苯二甲酸二丙烯酸酯、过硫酸铵、斯盘 80、异构十六醇聚氧乙烯醚的混合物,乳化 30 分钟,开氮气 5 分钟后升温度,在 70-80℃ 下反应 2 小时;减压蒸馏掉水分和无味煤油,冷却放料即可。

[0071] 实施例 2:

[0072] 第一步,功能单体的合成:

[0073] 将脂肪胺聚氧乙烯醚 400 份加入 400 份甲基丙烯酸甲酯中,混合均匀,加入氮氧自由基哌啶醇 1.6 份,甲醇钠 1.2 份,在 75° 反应四小时后制得功能单体,冷却待用。

[0074] 第二步,增稠剂的制备:

[0075] 采用如下配方:

[0076] 丙烯酸,160 份;丙烯酰胺,10 份;25%氨水,200 份;功能单体,10 份;EDTA,4 份;去离子水,150 份;无味煤油,70 份;3# 白油,60 份;邻苯二甲酸二丙烯酸酯,0.15 份;过硫酸铵,0.3 份;斯盘 80,6 份;异构十六醇聚氧乙烯醚,6 份。

[0077] 采用如下制备方法:

[0078] 先将用去离子水溶解后的丙烯酰胺用真空抽入中和釜内,再将丙烯酸用真空抽入中和釜内,用泵将氨水打入滴加罐中;开夹套冷却水滴加氨水控制滴加速度,使中和过程温度不超过 45℃;加完氨水时,加入 EDTA,再用氨水调 PH 至 6.5-7.5;加入功能单体、无味煤油、邻苯二甲酸二丙烯酸酯、过硫酸铵、斯盘 80、异构十六醇聚氧乙烯醚的混合物,乳化 30 分钟,开氮气 5 分钟后升温度,在 70-80℃ 下反应 2 小时;减压蒸馏掉水分和无味煤油,冷却放料即可。

[0079] 本产品与国外同类产品的对比:

[0080] 相同用量的增稠剂在去离子水中的白浆增稠能力:(粘度:mpa. s)

[0081]

名称 \ 用量(%)	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8
法国 TA-160	51000	54000	58000	67000	74000	
本专利产品一	52000	57000	66000	73000	81000	
汽巴 PT-RV	24000	29000	34000	37000	40000	42000
本专利产品二	28000	32000	38000	41000	46000	50000

[0082] 将增稠剂白浆调整相同增稠剂用量为 1.6%，在增稠充分条件下分别加 100g/L Na₂SO₄ 溶液 1ml、2ml、3ml、4ml、5ml、6ml，搅拌均匀测粘度。

[0083]

	初始粘度	1	2	3	4	5	6
法国 TA-160	67000	48000	33000	20000	8000	3000	0
本专利产品一	74000	52000	37000	21500	12000	5000	2000
汽巴 PT-RV	40000	33000	28000	21000	19000	17000	13000
本专利产品二	46000	40000	34000	29000	21000	17500	12000

[0084] 抱水性对比：

[0085] 将试样增稠剂用去离子水配成 1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0% 的白浆，将裁成 1cm 宽的滤纸浸入白浆中 1cm 深，测定 5min 后水分上升高度，上升高度越低，抱水性越好。

(单位:cm)

[0086]

助剂名称 \ 浓度	1.0%	1.5%	2%	2.5%	3.0%	3.5%	4.0%
TA-160	1.5	1.2	1.0	0.6	0.4	0.2	-
本专利产品一	1.2	1.0	0.8	0.4	0.2	-	-
汽巴 PT-RV	1.2	1.0	0.6	0.3	0.2	-	-
本专利产品二	1.0	0.6	0.4	0.0	-	-	-

[0087] 本发明所公开的脂肪胺聚氧乙烯醚系列物质与甲基丙烯酸甲酯或丙烯酸甲酯的酯交换反应未见报道，其合成产物也未见报道。在丙烯酸类增稠剂中引入该功能单体后，能有效的提高增稠能力、改善耐电解质能力，抱水性。

[0088] 虽然本发明以上述较佳的实施例对本发明做出了详细的描述，但并非用上述实施例限定本发明。本领域的技术人员应当意识到在不脱离本发明技术方案所给出的技术特征和范围的情况下，对技术特征所作的增加、以本领域一些同样内容的替换，均应属本发明的保护范围。